

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of  
the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

10/01/01

1129 U.S. PTO

**Sughrue**

SUGHRUE MION ZINN MACPEAK &amp; SEAS, PLLC

2100 Pennsylvania Avenue, NW  
Washington, DC 20037-3213

T 202.293.7060

F 202.293.7860

www.sughrue.com

October 1, 2001

## BOX PATENT APPLICATION

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Re: Application of Toshiki TAGUCHI  
COMPOUND HAVING PYRROLE RING AND LIGHT-EMITTING DEVICE  
COMPRISING SAME  
Assignee: **FUJI PHOTO FILM CO., LTD.**  
Our Ref. Q66451

Dear Sir:

Attached hereto is the application identified above including forty-two (42) sheets of the specification, including the claims and abstract, executed Declaration and Power of Attorney and Assignment and PTO 1595 form.

The Government filing fee is calculated as follows:

Total claims	24	-	20	=	4	x	\$18.00	=	\$72.00
Independent claims	3	-	3	=		x	\$84.00	=	\$0.00
Base Fee									\$740.00
<b>TOTAL FILING FEE</b>									<b>\$812.00</b>
Recordation of Assignment									\$40.00
<b>TOTAL FEE</b>									<b>\$852.00</b>

Checks for the statutory filing fee of \$812.00 and Assignment recordation fee of \$40.00 are attached. You are also directed and authorized to charge or credit any difference or overpayment to Deposit Account No. 19-4880. The Commissioner is hereby authorized to charge any fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 and 1.17 and any petitions for extension of time under 37 C.F.R. § 1.136 which may be required during the entire pendency of the application to Deposit Account No. 19-4880. A duplicate copy of this transmittal letter is attached.

Priority is claimed from September 29, 2000 based on Japanese Application No. 2000-300716. The priority document is enclosed herewith.

Since the priority date fell on a Saturday, the filing of this case on Monday, October 01, 2001 is sufficient for benefit of priority.

Respectfully submitted,  
SUGHRUE, MION, ZINN,  
MACPEAK & SEAS, PLLC  
Attorneys for Applicant

By:

*Peter D. Olexy*  
Peter D. Olexy  
Registration No. 24,513

PDO:rw1

11036 U.S. PTO  
09/965818  
10/01/01

日 本 国 特 許  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 9月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-300716

出 願 人

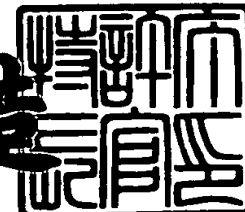
Applicant (s):

富士写真フイルム株式会社

2001年 3月16日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3018808

【書類名】 特許願

【整理番号】 FJ-0060

【提出日】 平成12年 9月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H05B 33/14

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 田口 敏樹

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080012

【弁理士】

【氏名又は名称】 高石 橘馬

【電話番号】 03(5228)6355

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009324

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9907443

【プルーフの要否】 要

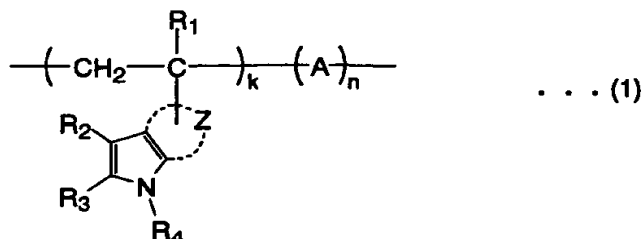
【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機発光素子材料及びそれを用いた有機発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)：

【化1】



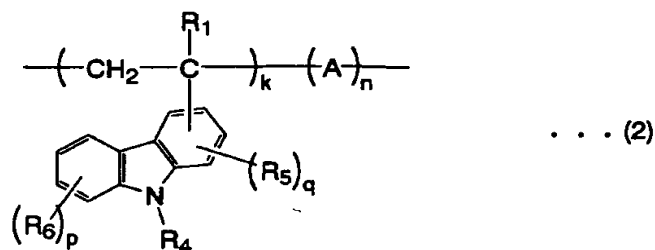
(ただし、 $\text{R}_1$ は水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}_2$ 及び $\text{R}_3$ はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表し互いに結合して環を形成してもよく、 $\text{R}_4$ は水素原子、或いは置換又は無置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基又はスルファモイル基を表し、Zは芳香環を形成する原子団を表し、Aは共重合モノマー単位を表す。 $k$ は1～100の整数を表し、 $n$ は0～99の整数を表し、 $k$ と $n$ の和は100である。)により表されることを特徴とする有機発光素子材料。

【請求項2】 請求項1に記載の有機発光素子材料において、前記Zが形成する芳香環がベンゼン環であることを特徴とする有機発光素子材料。

【請求項3】 請求項2に記載の有機発光素子材料において、下記一般式(2)

:

【化2】



(ただし、 $R_1$ は水素原子又はメチル基を表し、 $R_4$ は水素原子、或いは置換又は無置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基又はスルファモイル基を表し、 $R_5$ 及び $R_6$ はそれぞれ独立に置換基を表し、 $p$ は1～4の整数を表し、 $q$ は1～3の整数を表し、 $A$ は共重合モノマー単位を表す。 $k$ は1～100の整数を表し、 $n$ は0～99の整数を表し、 $k$ と $n$ の和は100である。)により表されることを特徴とする有機発光素子材料。

【請求項4】 一对の電極間に有機層を有する有機発光素子において、前記有機層のうち少なくとも1層が請求項1～3のいずれかに記載の有機発光素子材料を含有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項5】 請求項4に記載の有機発光素子において、前記有機層のうち少なくとも1層が塗布法により形成されることを特徴とする有機発光素子。

【請求項6】 請求項4又は5に記載の有機発光素子において、三重項励起子からの発光が可能な発光材料を含有することを特徴とする有機発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は有機発光素子材料及びそれを用いた有機発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

今日、種々の表示素子に関する研究開発が活発に行われている。中でも、有機発光素子（有機EL素子）は低電圧で高輝度の発光が可能であるため注目を集めており、例えば、有機化合物の蒸着により有機薄膜を形成した有機発光素子が知られている（Applied Physics Letters, 51, 913 (1987)）。この有機発光素子は電子輸送材料と正孔輸送材料を積層した構造を有し、従来の単層型素子に比べて発光特性が大幅に向上している。正孔輸送材料としてはTPD（N,N'-ジ-m-トリル-N,N'-ジフェニルベンジジン）が用いられている。TPDを代表とするトリアリールアミン誘導体は最も有効な正孔輸送材料の1つである。しかしながら、トリアリ

ールアミン誘導体は結晶性が高いため、これを用いた有機発光素子は生保存性に問題がある。また、製造工程の簡略化、加工性の改善、素子の大面積化等の観点からは、有機発光素子を塗布法により作製するのが望ましいが、トリアリールアミン誘導体は有機溶剤に対する溶解度が低いため、塗布法には不適當である。加えて、本発明者による検討の結果、ポリマー化したトリアリールアミン誘導体を有機発光素子に用いると十分な発光性能が得られないことが分かった。

## 【 0 0 0 3 】

トリアリールアミン誘導体に代わる正孔輸送材料として、カルバゾール誘導体等の含窒素ヘテロ環化合物が検討されている。例えば、応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会第6回講習会予稿(1997)には、低分子カルバゾール誘導体やポリ-N-ビニルカルバゾール誘導体を正孔輸送材料として使用する技術について、多くの検討例が記載されている。しかしながら、このような正孔輸送材料を用いた有機発光素子は駆動電圧が高く、発光効率が悪いという問題がある。

## 【 0 0 0 4 】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高輝度発光が可能で発光効率に優れた有機発光素子を得るために好適に使用できる有機発光素子材料、及びこれを用いた有機発光素子を提供することである。

## 【 0 0 0 5 】

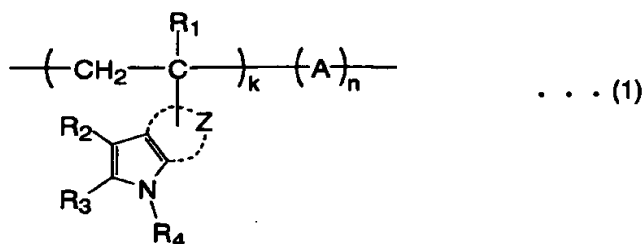
## 【課題を解決するための手段】

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、特定のピロール誘導体構造を有する高分子化合物を含有する有機発光素子は、高輝度発光が可能であり、且つ発光効率に優れていることを発見し、本発明に想到した。

## 【 0 0 0 6 】

即ち、本発明の有機発光素子材料は下記一般式(1)：

## 【化 3】

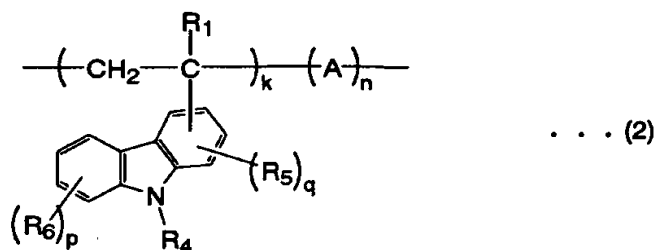


(ただし、 $\text{R}_1$ は水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}_2$ 及び $\text{R}_3$ はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表し互いに結合して環を形成してもよく、 $\text{R}_4$ は水素原子、或いは置換又は無置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基又はスルファモイル基を表し、 $\text{Z}$ は芳香環を形成する原子団を表し、 $\text{A}$ は共重合モノマー単位を表す。 $k$ は1～100の整数を表し、 $n$ は0～99の整数を表し、 $k$ と $n$ の和は100である。)により表されることを特徴とする。

## 【0007】

本発明の有機発光素子材料において、上記 $\text{Z}$ が形成する芳香環はベンゼン環であるのがより好ましい。また、本発明の有機発光素子材料は更に下記一般式(2)

## 【化 4】



(ただし、 $\text{R}_1$ は水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}_4$ は水素原子、或いは置換又は無置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基又はスルファモイル基を表し、 $\text{R}_5$ 及び $\text{R}_6$ はそれぞれ独立に置換基を表し



、 $p$ は1～4の整数を表し、 $q$ は1～3の整数を表し、 $A$ は共重合モノマー単位を表す。 $k$ は1～100の整数を表し、 $n$ は0～99の整数を表し、 $k$ と $n$ の和は100である。)により表されるのが好ましい。

【0008】

本発明の有機発光素子是一对の電極間に有機層を有し、該有機層のうち少なくとも1層が本発明の有機発光素子材料を含有することを特徴とする。また、有機層のうち少なくとも1層は塗布法により形成するのが好ましい。本発明の有機発光素子は三重項励起子からの発光が可能な発光材料を含有するのが好ましい。

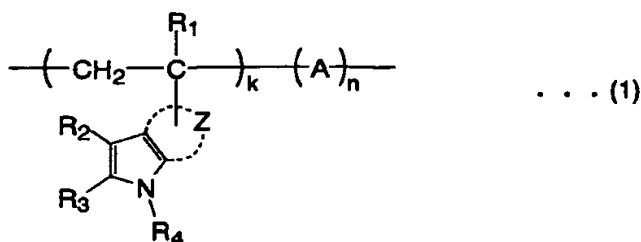
【0009】

【発明の実施の形態】

[1] 有機発光素子材料

本発明の有機発光素子材料は、下記一般式(1)：

【化5】



により表される。

【0010】

一般式(1)中、 $\text{R}_1$ は水素原子又はメチル基を表す。また、 $\text{R}_2$ 及び $\text{R}_3$ はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、互いに結合して環を形成してもよい。

$\text{R}_2$ 及び $\text{R}_3$ が置換基である場合、その具体例としては、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。）、シアノ基、スルホ基、ホルミル基、カルボキシル基、アルキル基（好ましくは炭素原子数1～30、より好ましくは炭素原子数1～15であり、例えばメチル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素原子数2～30、より好ましくは炭素原子数2～15であり、例えばビニル基、1-プロペニル基、1-ブテン-2-イル基、シクロヘキセン-1-イル基等が挙げられる。）、アルキニ

ル基（好ましくは炭素原子数 2～30、より好ましくは炭素原子数 2～15であり、例えばエチニル基、1-プロピニル基等が挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素原子数 6～30、より好ましくは炭素原子数 6～15であり、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ビフェニリル基、ピレニル基等が挙げられる。）、ヘテロ環基（好ましくは炭素原子数 2～30、より好ましくは炭素原子数 2～15であり、好ましくは 5 又は 6 員環構造を有し、他の環と縮合していてもよく、ヘテロ原子は窒素原子、酸素原子、硫黄原子等であってよく、例えばピリジル基、ピペリジル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、テトラヒドロフリル基、チエニル基等が挙げられる。）、1～3 級アミノ基（好ましくは炭素原子数 1～30、より好ましくは炭素原子数 1～16であり、アミノ基、モノアルキルアミノ基、モノアリールアミノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基、モノヘテロ環アミノ基、ビスヘテロ環アミノ基等であってよく、好ましくは 3 級アミノ基であり、例えばジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、フェニルナフチルアミノ基等が挙げられる。）、イミノ基（好ましくは炭素原子数 1～30、より好ましくは炭素原子数 1～15であり、 $-CR_{11}=NR_{12}$  又は  $-N=CR_{13}R_{14}$  ( $R_{11}\sim R_{14}$  はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基又は 1～3 級アミノ基) で表される基であってよい。)、アルコキシ基（好ましくは炭素原子数 1～30、より好ましくは炭素原子数 1～15であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。）、アリールオキシ基（好ましくは炭素原子数 6～30、より好ましくは炭素原子数 6～15であり、例えばフェノキシ基、1-ナフトキシ基、4-フェニルフェノキシ基等が挙げられる。）、アルキルチオ基（好ましくは炭素原子数 1～30、より好ましくは炭素原子数 1～15であり、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等が挙げられる。）、アリールチオ基（好ましくは炭素原子数 6～30、より好ましくは炭素原子数 6～15であり、例えばフェニルチオ基、トリルチオ基等が挙げられる。）、カルボンアミド基（好ましくは炭素原子数 1～30、より好ましくは炭素原子数 1～15であり、例えばアセトアミド基、ベンゾイルアミド基、N-メチルベンゾイルアミド基等が挙げられる。）、スルホンアミド基（好ましくは炭素原子数 1～30、より好ましくは

炭素原子数 1～15であり、例えばメタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、p-トルエンスルホンアミド基等が挙げられる。）、カルバモイル基（好ましくは炭素原子数 1～30、より好ましくは炭素原子数 1～15であり、例えば無置換カルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、ジフェニルカルバモイル基、ジオクチルカルバモイル基等が挙げられる。）、スルファモイル基（好ましくは炭素原子数 1～30、より好ましくは炭素原子数 1～15であり、例えば無置換スルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基、ジフェニルスルファモイル基、ジオクチルスルファモイル基等が挙げられる。）、アルキルカルボニル基（好ましくは炭素原子数 2～30、より好ましくは炭素原子数 2～15であり、例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチロイル基、ラウロイル基等が挙げられる。）、アリールカルボニル基（好ましくは炭素原子数 6～30、より好ましくは炭素原子数 6～15であり、例えばベンゾイル基、ナフトイル基等が挙げられる。）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素原子数 1～30、より好ましくは炭素原子数 1～15であり、例えばメタンスルホニル基、エタンスルホニル基等が挙げられる。）、アリールスルホニル基（好ましくは炭素原子数 6～30、より好ましくは炭素原子数 6～15であり、例えばベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基、1-ナフタレンスルホニル基等が挙げられる。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素原子数 2～30、より好ましくは炭素原子数 2～15であり、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等が挙げられる。）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素原子数 6～30、より好ましくは炭素原子数 6～15であり、例えばフェノキシカルボニル基、1-ナフトキシカルボニル基等が挙げられる。）、アルキルカルボニルオキシ基（好ましくは炭素原子数 2～30、より好ましくは炭素原子数 2～15であり、例えばアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチロイルオキシ基等が挙げられる。）、アリールカルボニルオキシ基（好ましくは炭素原子数 6～30、より好ましくは炭素原子数 6～15であり、例えばベンゾイルオキシ基、1-ナフトイルオキシ基等が挙げられる。）、ウレタン基（好ましくは炭素原子数 1～30、より好ましくは炭素原子数 1～15であり、例えばメトキシカルボンアミド基、フェノキシカ

ルボンアミド基、メチルアミノカルボンアミド基等が挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素原子数1~30、より好ましくは炭素原子数1~15であり、例えばメチルアミノカルボンアミド基、ジメチルアミノカルボンアミド基、ジフェニルアミノカルボンアミド基等が挙げられる。)、炭酸エステル基(好ましくは炭素原子数1~30、より好ましくは炭素原子数1~15であり、例えばメトキシカルボニルオキシ基、フェノキシカルボニルオキシ基等が挙げられる。)、シリル基(好ましくは炭素原子数1~30、より好ましくは炭素原子数1~15であり、例えばトリメチルシリル基、トリフェニルシリル基、トリエチルシリル基等が挙げられる。)等が挙げられる。

中でも、 $R_2$ 及び $R_3$ はアルキル基であるのが好ましい。或いは、 $R_2$ 及び $R_3$ が結合して芳香環を形成するのが好ましい。

#### 【0011】

一般式(1)中、 $R_4$ は水素原子、或いは置換又は無置換のアルキル基(好ましくは炭素原子数1~30、より好ましくは炭素原子数1~15であり、例えばメチル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素原子数2~30、より好ましくは炭素原子数2~15であり、例えばビニル基、1-プロペニル基、1-ブテン-2-イル基、シクロヘキセン-1-イル基等が挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素原子数2~30、より好ましくは炭素原子数2~15であり、例えばエチニル基、1-プロピニル基等が挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素原子数6~30、より好ましくは炭素原子数6~15であり、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ビフェニリル基、ピレニル基等が挙げられる。)、ヘテロ環基(好ましくは炭素原子数2~30、より好ましくは炭素原子数2~15であり、好ましくは5又は6員環構造を有し、他の環と縮合していてもよく、ヘテロ原子は窒素原子、酸素原子、硫黄原子等であってよく、例えばピリジル基、ピペリジル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、テトラヒドロフリル基、チエニル基等が挙げられる。)、アルキルカルボニル基(好ましくは炭素原子数2~30、より好ましくは炭素原子数2~15であり、例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチロイル基、ラウロイル基等が挙げられる。)、アリールカルボニル基(好ましくは炭素原子数6~30、より好ましくは

炭素原子数 6～15であり、例えばベンゾイル基、ナフトイル基等が挙げられる。)、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素原子数 1～30、より好ましくは炭素原子数 1～15であり、例えばメタンスルホニル基、エタンスルホニル基等が挙げられる。)、アリールスルホニル基(好ましくは炭素原子数 6～30、より好ましくは炭素原子数 6～15であり、例えばベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基、1-ナフタレンスルホニル基等が挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素原子数 2～30、より好ましくは炭素原子数 2～15であり、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等が挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素原子数 6～30、より好ましくは炭素原子数 6～15であり、例えばフェノキシカルボニル基、1-ナフトキシカルボニル基等が挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素原子数 1～30、より好ましくは炭素原子数 1～15であり、例えば無置換カルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、ジフェニルカルバモイル基、ジオクチルカルバモイル基等が挙げられる。))又はスルファモイル基(好ましくは炭素原子数 1～30、より好ましくは炭素原子数 1～15であり、例えば無置換スルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基、ジフェニルスルファモイル基、ジオクチルスルファモイル基等が挙げられる。)を表す。

## 【0012】

一般式(1)中、Zは芳香環を形成する原子団を表す。Zが形成する芳香環はヘテロ原子を含んでいてもよく、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピリジン環又はピラジン環であるのが好ましく、ベンゼン環であるのがより好ましい。

## 【0013】

$R_2$ 及び $R_3$ 、並びにZは更に置換基を有してもよい。この置換基は、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。)、シアノ基、スルホ基、ホルミル基、カルボキシ基、アルキル基(好ましくは炭素原子数 1～30、より好ましくは炭素原子数 1～15であり、例えばメチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭

素原子数 2~30、より好ましくは炭素原子数 2~15 であり、例えばビニル基、1-プロペニル基、1-ブテン-2-イル基、シクロヘキセン-1-イル基等が挙げられる。

）、アルキニル基（好ましくは炭素原子数 2~30、より好ましくは炭素原子数 2~15 であり、例えばエチニル基、1-プロピニル基等が挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素原子数 6~30、より好ましくは炭素原子数 6~15 であり、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ピフェニル基、ピレニル基等が挙げられる。）、ヘテロ環基（好ましくは炭素原子数 2~30、より好ましくは炭素原子数 2~15 であり、好ましくは 5 又は 6 員環構造を有し、他の環と縮合していてもよく、ヘテロ原子は窒素原子、酸素原子、硫黄原子等であってよく、例えばピリジル基、ピペリジル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、テトラヒドロフリル基、チエニル基等が挙げられる。）、1~3 級アミノ基（好ましくは炭素原子数 1~30、より好ましくは炭素原子数 1~16 であり、アミノ基、モノアルキルアミノ基、モノアリールアミノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基、モノヘテロ環アミノ基、ビスヘテロ環アミノ基等であってよく、好ましくは 3 級アミノ基であり、例えばジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、フェニルナフチルアミノ基等が挙げられる。）、イミノ基（好ましくは炭素原子数 1~30、より好ましくは炭素原子数 1~15 であり、 $-CR_{11}=NR_{12}$  又は  $-N=CR_{13}R_{14}$  ( $R_{11}\sim R_{14}$  はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基又は 1~3 級アミノ基) で表される基であってよい。）、アルコキシ基（好ましくは炭素原子数 1~30、より好ましくは炭素原子数 1~15 であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。）、アリールオキシ基（好ましくは炭素原子数 6~30、より好ましくは炭素原子数 6~15 であり、例えばフェノキシ基、1-ナフトキシ基、4-フェニルフェノキシ基等が挙げられる。）、アルキルチオ基（好ましくは炭素原子数 1~30、より好ましくは炭素原子数 1~15 であり、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等が挙げられる。）、アリールチオ基（好ましくは炭素原子数 6~30、より好ましくは炭素原子数 6~15 であり、例えばフェニルチオ基、トリルチオ基等が挙げられる。）、カルボンアミド基（好ましくは炭素原子数 1~30、より好ましくは炭素原子数 1~15

であり、例えばアセトアミド基、ベンゾイルアミド基、N-メチルベンゾイルアミド基等が挙げられる。）、スルホンアミド基（好ましくは炭素原子数1～30、より好ましくは炭素原子数1～15であり、例えばメタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、p-トルエンスルホンアミド基等が挙げられる。）、カルバモイル基（好ましくは炭素原子数1～30、より好ましくは炭素原子数1～15であり、例えば無置換カルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、ジフェニルカルバモイル基、ジオクチルカルバモイル基等が挙げられる。）、スルファモイル基（好ましくは炭素原子数1～30、より好ましくは炭素原子数1～15であり、例えば無置換スルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基、ジフェニルスルファモイル基、ジオクチルスルファモイル基等が挙げられる。）、アルキルカルボニル基（好ましくは炭素原子数2～30、より好ましくは炭素原子数2～15であり、例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチロイル基、ラウロイル基等が挙げられる。）、アリールカルボニル基（好ましくは炭素原子数6～30、より好ましくは炭素原子数6～15であり、例えばベンゾイル基、ナフトイル基等が挙げられる。）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素原子数1～30、より好ましくは炭素原子数1～15であり、例えばメタンスルホニル基、エタンスルホニル基等が挙げられる。）、アリールスルホニル基（好ましくは炭素原子数6～30、より好ましくは炭素原子数6～15であり、例えばベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基、1-ナフタレンスルホニル基等が挙げられる。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素原子数2～30、より好ましくは炭素原子数2～15であり、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等が挙げられる。）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素原子数6～30、より好ましくは炭素原子数6～15であり、例えばフェノキシカルボニル基、1-ナフトキシカルボニル基等が挙げられる。）、アルキルカルボニルオキシ基（好ましくは炭素原子数2～30、より好ましくは炭素原子数2～15であり、例えばアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチロイルオキシ基等が挙げられる。）、アリールカルボニルオキシ基（好ましくは炭素原子数6～30、より好ましくは炭素原子数6～15であり、例えばベンゾイルオキシ基、1-ナフ

トイルオキシ基等が挙げられる。)、ウレタン基(好ましくは炭素原子数1~30、より好ましくは炭素原子数1~15であり、例えばメトキシカルボンアミド基、フェノキシカルボンアミド基、メチルアミノカルボンアミド基等が挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素原子数1~30、より好ましくは炭素原子数1~15であり、例えばメチルアミノカルボンアミド基、ジメチルアミノカルボンアミド基、ジフェニルアミノカルボンアミド基等が挙げられる。)、炭酸エステル基(好ましくは炭素原子数1~30、より好ましくは炭素原子数1~15であり、例えばメトキシカルボニルオキシ基、フェノキシカルボニルオキシ基等が挙げられる。)、シリル基(好ましくは炭素原子数1~30、より好ましくは炭素原子数1~15であり、例えばトリメチルシリル基、トリフェニルシリル基、トリエチルシリル基等が挙げられる。)等であってよい。

## 【0014】

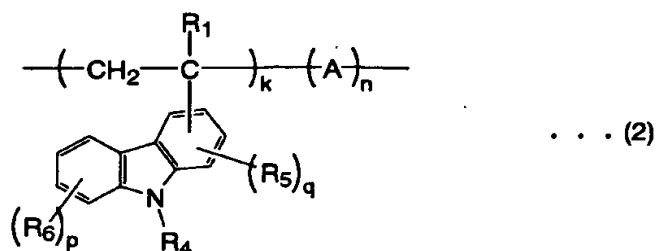
一般式(1)中、Aは共重合モノマー単位を表す。また、kは1~100の整数を表し、nは0~99の整数を表し、kとnの和は100である。即ち、一般式(1)により表される本発明の有機発光素子材料は、Aで表される共重合モノマー単位を有するコポリマーであっても、それを有さないホモポリマーであってもよい。該コポリマーはランダム共重合体であってもよいし、ブロック共重合体であってもよい。Aで表される共重合モノマー単位をなすモノマーとしては、種々のビニルモノマーが使用可能である。このモノマーは単独で使用しても複数併用してもよい。その具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ブタジエン、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、それらに各種官能基を連結したモノマー等が挙げられる。

## 【0015】

一般式(1)により表される有機発光素子材料においては、ピロール環、 $R_2$ 、 $R_3$ 及びZがカルバゾール環を形成するのが非常に好ましい。即ち、本発明の有機発光素子材料は下記一般式(2)：



## 【化 6】



により表されるのが好ましい。

## 【0016】

一般式(2)中の $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{A}$ 、 $k$ 及び $n$ は、上記一般式(1)中のそれらと同義であり、好ましい態様も同様である。 $\text{R}_5$ 及び $\text{R}_6$ はそれぞれ独立に置換基を表し、その例としては上記 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 及び $\text{Z}$ が有する置換基の例と同様のものが挙げられる。また、 $p$ は1～4の整数を表し、 $q$ は1～3の整数を表す。

## 【0017】

本発明の有機発光素子材料は、一般的なラジカル重合法又はイオン重合法によりビニルモノマーを重合することによって得ることができる。中でも、ラジカル重合法及びカチオン重合法が好ましく用いられる。これらの重合法については、「高分子合成の実験法」大津・木下共著、化学同人刊(1972)に詳細が記載されている。本発明の有機発光素子材料の重量平均分子量( $\text{Mw}$ )は、通常1000～1000000であり、好ましくは2000～1000000、特に好ましくは5000～500000である。

## 【0018】

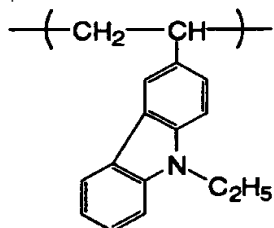
本発明の有機発光素子材料は、正孔注入材料、正孔輸送材料、発光材料、電子輸送材料及び電子注入材料のいずれとしても使用できるが、好ましくは正孔注入材料、正孔輸送材料又は発光材料として使用する。本発明の有機発光素子材料は単独で使用しても、他の有機材料や無機材料と併用して使用してもよい。併用する有機材料は低分子有機材料であっても高分子有機材料であってもよい。また、他の高分子有機材料と積層塗布して使用することも可能である。更には、低分子化合物と混合したり、積層したりして使用することも可能である。この場合、低分子化合物はポリマーバインダーと混合して塗布しても、真空蒸着、スパッタリング等の方法で積層してもよい。以下、本発明の有機発光素子材料の具体例を示

すが、それらは本発明を限定するものではない。

【0019】

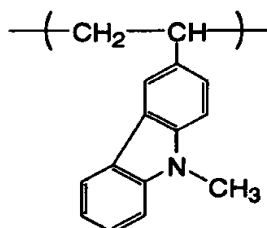
【化7】

H-1



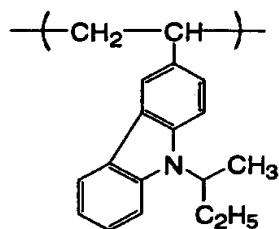
Mw=24000

H-2



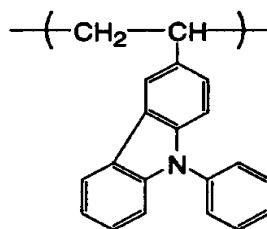
Mw=19000

H-3



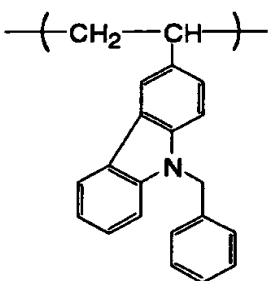
Mw=17000

H-4



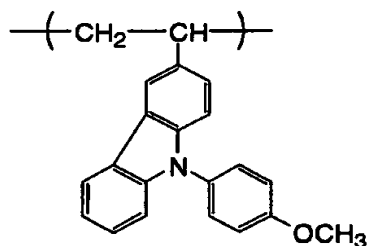
Mw=27000

H-5



Mw=29000

H-6

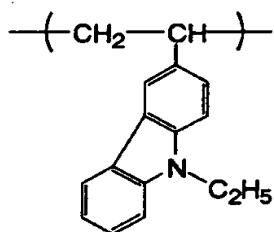


Mw=19000

【0020】

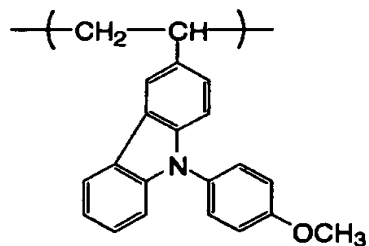
【化 8】

H-7



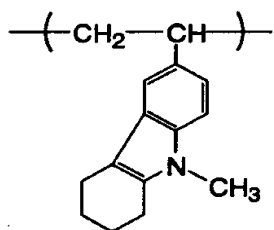
Mw=120000

H-8



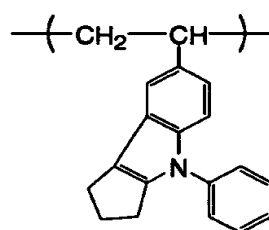
Mw=230000

H-9



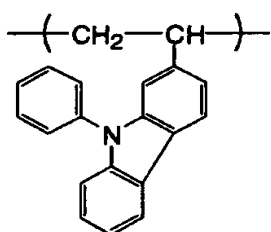
Mw=14000

H-10



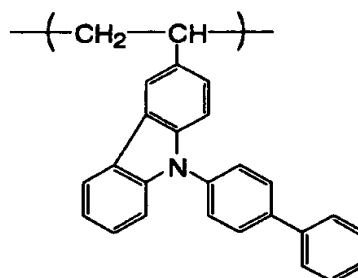
Mw=21000

H-11



Mw=11000

H-12

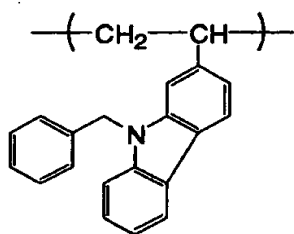


Mw=25000

【0021】

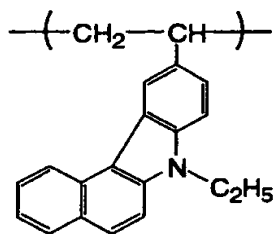
【化9】

H-13



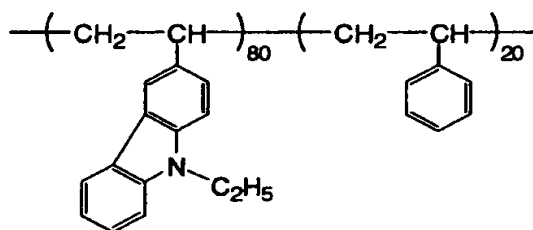
Mw=13000

H-14



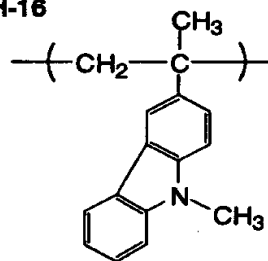
Mw=33000

H-15



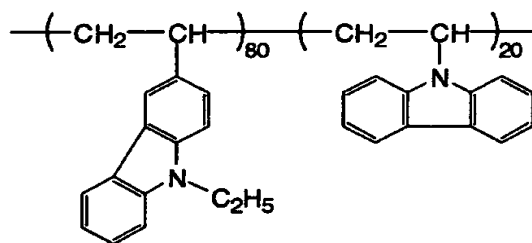
Mw=35000

H-16



Mw=12000

H-17

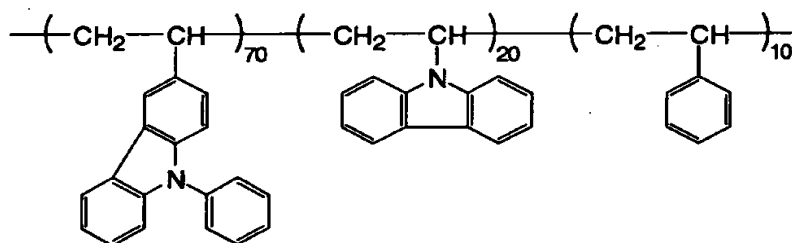


Mw=22000

【0022】

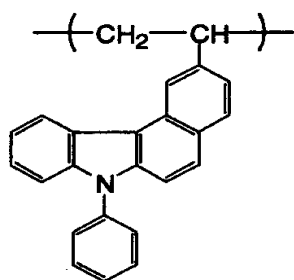
【化10】

H-18



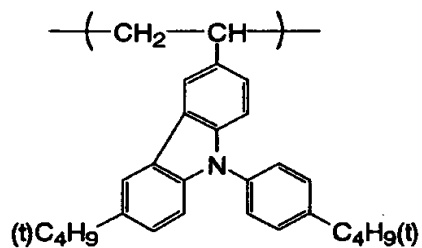
Mw=13000

H-19



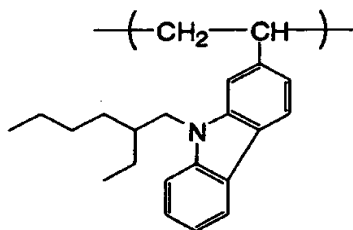
Mw=33000

H-20



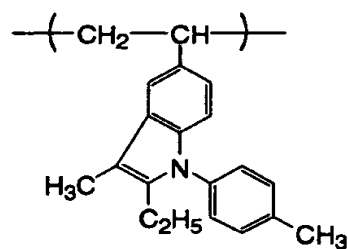
Mw=10000

H-21



Mw=23000

H-22

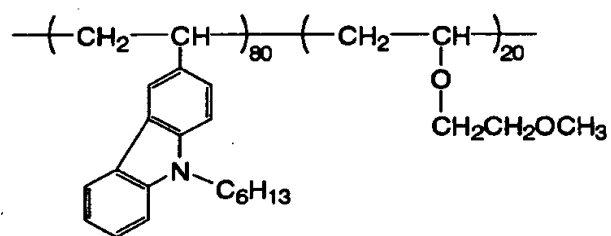


Mw=19000

【0023】

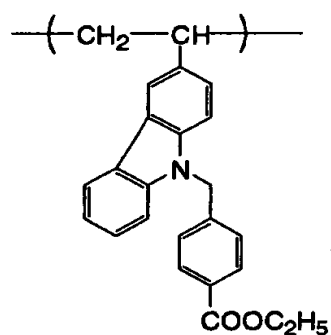
【化11】

H-23



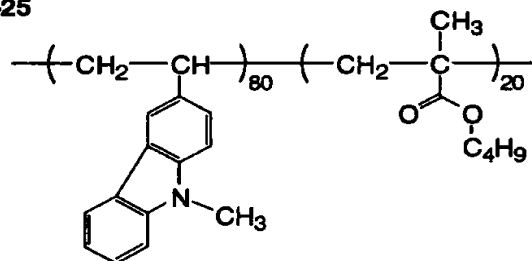
Mw=33000

H-24



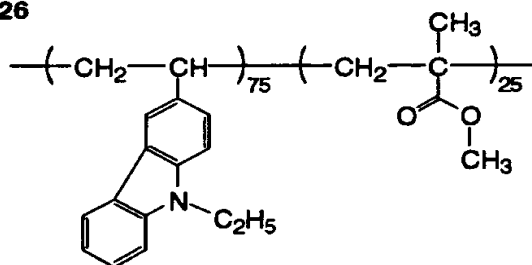
Mw=29000

H-25



Mw=13000

H-26

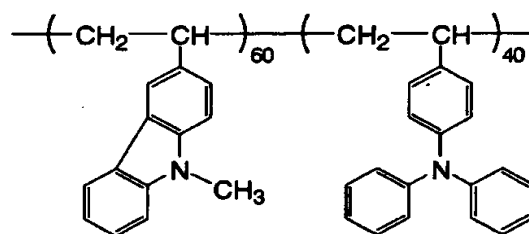


Mw=29000

【0024】

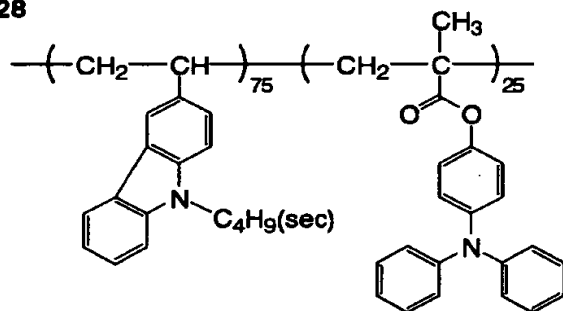
【化12】

H-27



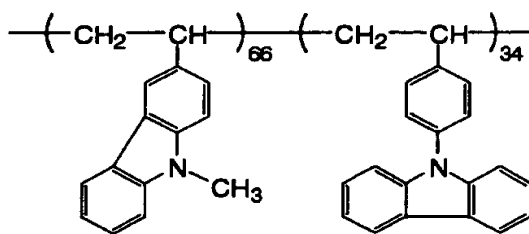
Mw=23000

H-28



Mw=21000

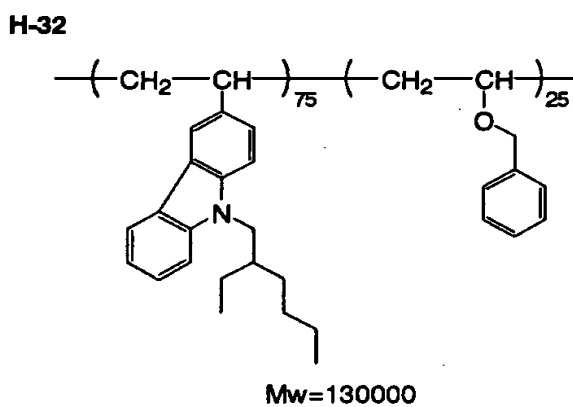
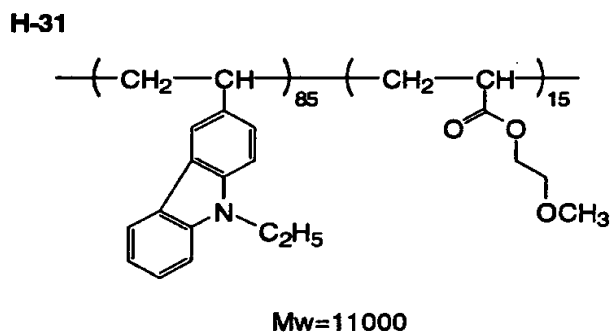
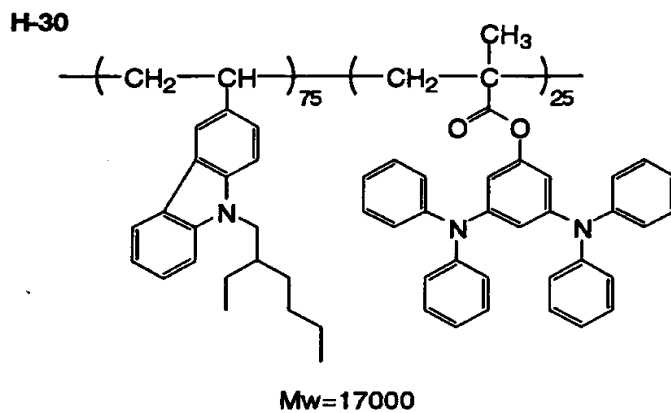
H-29



Mw=34000

【0025】

【化13】



【0026】

[2] 有機発光素子

本発明の有機発光素子は、一対の電極（陽極及び陰極）間に有機層を有する。



有機層は発光層、又は発光層を含む複数の有機化合物薄膜層からなる。有機層のうち少なくとも1層は、前述の本発明の有機発光素子材料を含有する。本発明の有機発光素子材料を含有する有機層の形成方法は特に限定されず、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム法、スパッタリング法、分子積層法、塗布法、インクジェット法等の方法が使用可能である。中でも、素子の特性及び製造面から抵抗加熱蒸着及び塗布法が好ましい。

## 【0027】

有機層は正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子注入層、電子輸送層、保護層等を含んでいてよく、これらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであってもよい。前述の通り、本発明の有機発光素子材料はこれらの層のいずれに含まれていてもよく、好ましくは正孔注入層、正孔輸送層又は発光層に含まれる。有機層のうち少なくとも1層は塗布法により形成するのが好ましい。以下、各層について詳述する。

## 【0028】

## (a)陽極

陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層等に正孔を供給するものである。陽極を形成する材料としては、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物等を用いることができ、好ましくは仕事関数が4 eV以上の材料を用いる。具体例としては、金属（金、銀、クロム、ニッケル等）、導電性金属酸化物（酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、ITO (Indium Tin Oxide) 等）、これら金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、無機導電性物質（ヨウ化銅、硫化銅等）、有機導電性材料（ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等）及びこれらとITOとの積層物等が挙げられる。陽極は導電性金属酸化物からなるのが好ましく、生産性、高導電性、透明性等の観点からITOが特に好ましい。

陽極の形成法は用いる材料に応じて適宜選択すればよく、例えばITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルーゲル法等）、酸化インジウムスズ分散物の塗布等の方法を用いることができる。陽極に洗浄等の処理を施すことにより、有機発光素子の駆動電圧を下げたり、発光効率を高めたりすることも可能である。例えばITOからなる陽極の場合、UV-オゾン処

理、プラズマ処理等が効果的である。陽極のシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下とするのが好ましい。陽極の膜厚は材料に応じて適宜選択可能であるが、通常10nm $\sim$ 5 $\mu\text{m}$ とするのが好ましく、50nm $\sim$ 1 $\mu\text{m}$ とするのがより好ましく、100nm $\sim$ 500nmとするのが特に好ましい。

陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂等からなる基板上に形成する。ガラス基板の場合、ガラスからの溶出イオンを低減するためには無アルカリガラスを用いるのが好ましい。ソーダライムガラスを用いる場合は、予めその表面にシリカ等のバリアコート処理を施すのが好ましい。基板の厚さは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラス基板の場合は通常0.2mm以上、好ましくは0.7mm以上とする。

#### 【0029】

##### (b)陰極

陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層等に電子を供給するものである。陰極の材料としては、金属、合金、金属ハロゲン化物、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物等を用いることができ、発光層等の隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選択すればよい。具体例としては、アルカリ金属（Li、Na、K、Cs等）及びそのフッ化物、アルカリ土類金属（Mg、Ca等）及びそのフッ化物、金、銀、鉛、アルミニウムや、ナトリウム-カリウム合金、リチウム-アルミニウム合金、マグネシウム-銀合金及びそれらの混合金属、希土類金属（インジウム、イットリビウム等）等が挙げられる。陰極は仕事関数が4 eV以下の材料からなるのが好ましく、アルミニウム、リチウム-アルミニウム合金、マグネシウム-銀合金、又はそれらの混合金属からなるのがより好ましい。

陰極は、上記のような材料からなる単層構造であっても、上記材料からなる層を含む積層構造であってもよい。陰極は電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法等により形成することができる。蒸着法の場合、材料を単独で蒸着することも、二種以上の材料を同時に蒸着することもできる。合金電極を形成する場合は、複数の金属を同時蒸着して形成することが可能であり、また予め調整した合金を蒸着させてもよい。陰極のシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以

下とするのが好ましい。陰極の膜厚は材料に応じて適宜選択可能であるが、通常 10nm～5  $\mu$ m とするのが好ましく、50nm～1  $\mu$ m とするのがより好ましく、100nm～1  $\mu$ m とするのが特に好ましい。

### 【0030】

#### (c) 正孔注入層及び正孔輸送層

正孔注入層及び正孔輸送層に用いる材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、及び陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有しているものであればよい。その具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラソロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマーやポリチオフェン等の導電性高分子等が挙げられる。

正孔注入層及び正孔輸送層は1種又は2種以上の上記材料からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。正孔注入層及び正孔輸送層の形成方法としては、真空蒸着法、LB法、インクジェット法、上記材料を溶媒中に溶解又は分散させて塗布する方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法等）等が用いられる。塗布する方法の場合、上記材料を樹脂成分と共に溶解又は分散させて塗布液を調製してもよく、該樹脂成分としては、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、ポリ酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等が使用できる。正孔注入層及び正孔輸送層の膜厚は特に限定されないが、通常 1 nm～5  $\mu$ m とするのが好ましく

、5nm～1μmとするのがより好ましく、10nm～500nmとするのが特に好ましい。

【0031】

#### (d)発光層

有機発光素子に電界を印加すると、発光層において陽極、正孔注入層又は正孔輸送層から注入された正孔と、陰極、電子注入層又は電子輸送層から注入された電子とが再結合し、光を発する。発光層をなす材料としては、上記本発明の有機発光素子材料が好ましく使用でき、加えてベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリدين化合物、金属錯体（8-キノリノール誘導体の金属錯体、希土類錯体等）、高分子発光材料（ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等）等が使用できる。

発光材料には一重項励起子から発光するもの、三重項励起子から発光するもの、並びにその両者から発光するものがあり、本発明の有機発光素子においてはそれらのいずれの発光材料も使用可能である。本発明の有機発光素子材料を発光層に用いる場合は、三重項励起子からの発光が可能な発光材料と組み合わせて使用すると、その効果が一層発揮され特に好ましい。三重項励起子からの発光が可能な発光材料としては、イリジウム錯体 $\text{Ir(ppy)}_3$  (Tris-Ortho-Metalated Complex of Iridium (III) with 2-Phenylpyridine) が知られている。 $\text{Ir(ppy)}_3$ を用いた緑色発光素子は8%の外部量子収率を達成しており、従来有機発光素子の限界といわれていた外部量子収率5%を凌駕した (Applied Physics Letters 75, 4 (1999))。発光層の形成方法は特に限定されず、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム法、スパッタリング法、分子積層法、塗布法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法等）、LB法、インクジェット法等が使用可能である。中でも、抵抗加熱蒸着法及び塗布法が好ましい。発光層の膜厚は特に限定されず、通常1nm～

5  $\mu\text{m}$ とするのが好ましく、5 nm $\sim$ 1  $\mu\text{m}$ とするのがより好ましく、10 nm $\sim$ 500 nmとするのが特に好ましい。

### 【0032】

#### (e) 電子注入層及び電子輸送層

電子注入層及び電子輸送層をなす材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、並びに陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれかを有しているものであればよい。その具体例としては、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、金属錯体（8-キノリノール誘導体の金属錯体、メタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体等）等が挙げられる。

電子注入層及び電子輸送層は1種又は2種以上の上記材料からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。電子注入層及び電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法、LB法、インクジェット法、上記材料を溶媒中に溶解又は分散させて塗布する方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法等）等が用いられる。塗布する方法の場合、上記材料を樹脂成分と共に溶解又は分散させて塗布液を調製してもよい。該樹脂成分としては、前述した正孔注入層及び正孔輸送層の場合と同様のものが使用できる。電子注入層及び電子輸送層の膜厚は特に限定されず、通常1 nm $\sim$ 5  $\mu\text{m}$ とするのが好ましく、5 nm $\sim$ 1  $\mu\text{m}$ とするのがより好ましく、10 nm $\sim$ 500 nmとするのが特に好ましい。

### 【0033】

#### (f) 保護層

保護層は水分、酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有する。保護層の材料としては、金属（In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等）、金属酸化物（MgO、SiO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

、 $Y_2O_3$ 、 $TiO_2$ 等)、金属フッ化物( $MgF_2$ 、 $LiF$ 、 $AlF_3$ 、 $CaF_2$ 等)、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のコモノマーとを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が使用できる。

保護層の形成方法は特に限定されず、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE(分子線エピタキシ)法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法(高周波励起イオンプレーティング法)、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、塗布法、インクジェット法等が適用できる。

#### 【0034】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

#### 【0035】

##### 1. 有機発光素子材料の合成

本発明の有機発光素子材料は、一般的なラジカル重合法又はイオン重合法により容易に合成することができる。以下、有機発光素子材料H-1の合成について詳述する。

温度計及びリフラックスコンデンサーを取り付けた500mlの三口フラスコに2.3g(0.1mol)のN-エチルカルバゾール-3-カルボキサルデヒド、39g(0.11mol)のメチルトリフェニルホスホニウムブロミド、150mlのN,N-ジメチルホルムアミドを入れ、窒素ガス気流をここに通じ、磁気攪拌子を用いて内容物を攪拌しながら氷-メタノール浴を用いて内温を $-5^{\circ}C$ まで下げた。この混合物にナトリウムメトキシドの28%メタノール溶液30mlを内温が $5^{\circ}C$ を越えないように徐々に滴下した後、 $10^{\circ}C$ で1時間攪拌し、室温で更に2時間攪拌した。攪拌後、反応混合

物を3Lの冷水に注ぎ、結晶を析出させた。この結晶を濾別し、水洗・乾燥し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒：ヘキサン／酢酸エチル＝5／1）により精製した。所望の生成物を含む流出成分から溶媒を留去し、得られたオイルをイソプロパノールを用いて晶析して、21gのN-エチル-3-ビニルカルバゾールの結晶を得た。

温度計とリフラックスコンデンサーを取り付け、乾燥窒素気流を通じて内部を乾燥させた300mlの三つ口フラスコに、5gのN-エチル-3-ビニルカルバゾールと100mlのジクロロメタンを入れ、磁気攪拌子により攪拌してN-エチル-3-ビニルカルバゾールを完全に溶解させた。次に、得られた溶液をドライアイス浴により冷却して内温を $-20^{\circ}\text{C}$ に低下させ、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体をシリンジで一滴添加した。この添加により内温が $-10^{\circ}\text{C}$ まで上昇し、溶液の粘度の上昇が認められた。ドライアイス浴を取り付けた状態で15分程度重合反応を行った後、濃アンモニア水を1ml加えて重合を停止し、溶液温度を室温まで戻した。続いて、得られた混合物を2Lのメタノール中に滴下して固体を析出させ、これを濾別しメタノール洗浄した後、デシケータ中で真空乾燥して4.6gのH-1を得た。得られたH-1の重量平均分子量はポリスチレン換算で $M_w=24000$ であった。なお、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定した。

### 【0036】

## 2. 有機発光素子の製造及び輝度の測定

### 実施例1～8及び比較例1～6

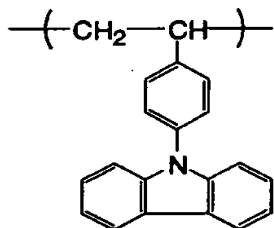
25mm×25mm×0.7mmのガラス基板上に厚さ150nmのITO陽極を製膜した透明支持基板（東京三容真空（株）製）をエッチングし、洗浄した。この透明支持基板の陽極上にポリ[(3,4-エチレンジオキシ)-2,5-チオフェン]・ポリスチレンスルホン酸分散物（Bayer社製「Baytron P」、固形分：1.3%）をスピコートし、 $150^{\circ}\text{C}$ で2時間真空乾燥して膜厚100nmの塗布層を形成した。更に、この上に40mgのポリ(N-ビニルカルバゾール)（PVK）、12mgの2-(4'-t-ブチルフェニル)-5-(4''-(フェニル)フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール（PBD）及び10mgのクマリン-6を3mlの1,2-ジクロロエタンに溶解してなる溶液をスピコートし、膜厚が約120nmの塗布層を形成した。最後にこの塗布層上に、発光面積が5mm×5mmとなるよ

うにパターニングしたマスクを設置し、蒸着装置内でマグネシウム及び銀（マグネシウム／銀＝10／1）を共蒸着して膜厚250nmの陰極を形成し、更に銀を蒸着して膜厚300nmの保護層を形成して、比較例1の有機発光素子を製造した。

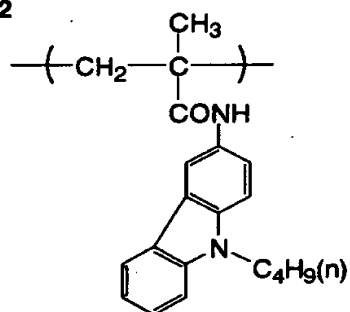
PVKに換えて、下記に示す公知の有機発光素子材料P-1～P-5、並びに本発明の有機発光素子材料H-1、H-3、H-5、H-8、H-10、H-12、H-16及びH-20のいずれかを用いたこと以外は前述した比較例1の有機発光素子と同様に、比較例2～6及び実施例1～8の有機発光素子をそれぞれ作製した。



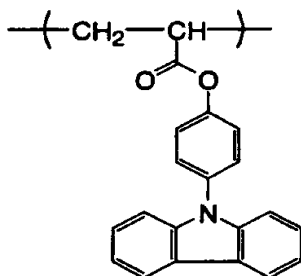
【化14】



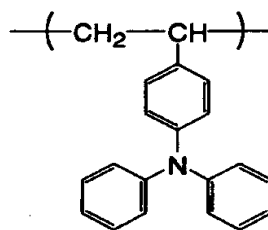
**Mw=29000**



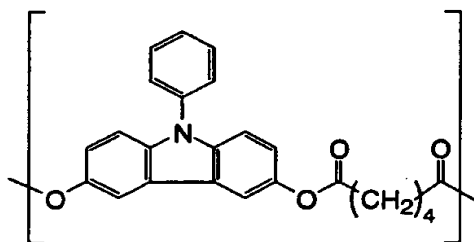
**Mw=39000**



**Mw=45000**



**Mw=27000**



**Mw=11000**

【0 0 3 7】

製造した各有機発光素子に、東陽テクニカ製「ソースメジャーユニット2400型」を用いて直流定電圧を印加して発光させ、その発光輝度をトプコン社製「輝度

計BM-8」を用いて測定した。各有機発光素子の、用いた有機発光素子材料、18Vの電圧を印加したときの輝度、及び最高輝度を表1に併せて示す。

【0038】

【表1】

有機発光素子	有機発光素子 材料	輝度 (at 18 V) (cd/m <sup>2</sup> )	最高輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
比較例1	PVK	1200	3800
比較例2	P-1	1300	3900
比較例3	P-2	1400	3700
比較例4	P-3	1300	3800
比較例5	P-4	1300	3700
比較例6	P-5	1200	3600
実施例1	H-1	2200	4700
実施例2	H-3	2100	4900
実施例3	H-5	2300	5000
実施例4	H-8	2200	4800
実施例5	H-10	2300	4900
実施例6	H-12	2100	4600
実施例7	H-16	2200	4700
実施例8	H-20	2300	4800

【0039】

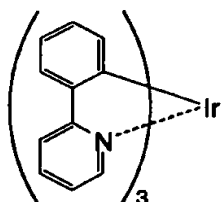
表1より、比較例1～6の有機発光素子と比較して、実施例1～8の本発明の有機発光素子は高輝度の発光が可能であり、発光効率に優れていることがわかる。

【0040】

#### 実施例9～16及び比較例7～12

発光材料クマリン-6に換えて、以下に示す三重項励起子からの発光が可能なイリジウム錯体発光材料を用いたこと以外は上記実施例1～8及び比較例1～6と同様に、実施例9～16及び比較例7～12の有機発光素子をそれぞれ製造した。

【化15】



【0041】

製造した各有機発光素子に、東陽テクニカ製「ソースメジャーユニット2400型」を用いて直流定電圧を印加して発光させ、その発光輝度をトプコン社製「輝度計BM-8」を用いて測定した。各有機発光素子の、用いた有機発光素子材料、18Vの電圧を印加したときの輝度、及び最高輝度を表2に併せて示す。

【0042】

【表2】

有機発光素子	有機発光素子材料	輝度 (at 18 V) (cd/m <sup>2</sup> )	最高輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
比較例7	PVK	4000	13000
比較例8	P-1	4200	12000
比較例9	P-2	4100	13000
比較例10	P-3	4000	12000
比較例11	P-4	4200	11000
比較例12	P-5	4100	13000
実施例9	H-1	6000	22000
実施例10	H-3	7000	25000
実施例11	H-5	7500	21000
実施例12	H-8	6700	20000
実施例13	H-10	7100	24000
実施例14	H-12	6800	25000
実施例15	H-16	6900	23000
実施例16	H-20	6800	24000

【0043】

表2より、比較例7～12の有機発光素子と比較して、実施例9～16の本発明の有機発光素子は高輝度の発光が可能であり、発光効率に優れていることがわかる。また、実施例1～8の素子と実施例9～16の素子との比較により、本発明の有

機発光素子においては、発光材料として三重項励起子から発光が可能な発光材料を使用することにより、発光特性がより一層改善されることが明らかとなった。

【 0 0 4 4 】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明の有機発光素子材料を含有する有機発光素子は、高輝度発光が可能であり、且つ発光効率に優れている。

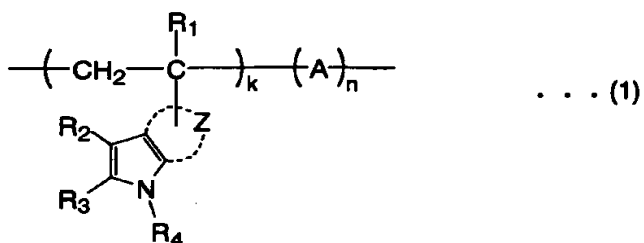
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高輝度発光が可能で発光効率に優れた有機発光素子を得るために好適に使用できる有機発光素子材料、及びそれを用いた有機発光素子を提供する。

【解決手段】 本発明の有機発光素子材料は下記一般式(1)：

【化1】



(ただし、 $\text{R}_1$ は水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}_2$ 及び $\text{R}_3$ はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表し互いに結合して環を形成してもよく、 $\text{R}_4$ は水素原子、或いは置換又は無置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基又はスルファモイル基を表し、 $\text{Z}$ は芳香環を形成する原子団を表し、 $\text{A}$ は共重合モノマー単位を表す。 $k$ は1～100の整数を表し、 $n$ は0～99の整数を表し、 $k$ と $n$ の和は100である。)により表される。また、本発明の有機発光素子はこの有機発光素子材料を含有する。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社